

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-297830

(43)Date of publication of application : 25.10.1994

---

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

---

(21)Application number : 05-086279

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 13.04.1993

(72)Inventor : NOGUCHI MICHIKO  
MATSUNAGA TERUO

---

(54) RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a recording sheet realizing high-density and clear-tone images and characters recorded on the sheet and having a superior ink absorptivity and a suitability for, esp., high-density full color recording in the application to an ink jet recording system.

CONSTITUTION: In a recording sheet provided with at least one ink accepting layer on a plastic substrate film, the ink accepting layer consists of a cationic colloidal silica, an alumina hydrate, and a hydrophilic resin for using the recording sheet in the application to an ink jet recording system.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.08.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2818353

[Date of registration] 21.08.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

08.03.2000

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-297830

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B 4 I M 5/00

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

B 8808-2H

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-86279

(22)出願日 平成5年(1993)4月13日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 野口 道子

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝

人株式会社相模原研究センター内

(72)発明者 松永 雄雄

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝

人株式会社相模原研究センター内

(74)代理人 弁理士 菊田 純雄

(54)【発明の名称】 記録シート

(57)【要約】

【目的】 シート上に記録された画像や文字の濃度が高く、色調が鮮明でかつインクの吸収能に優れ、特に高密度・フルカラー記録に適したインクジェット記録方式用の記録シートを提供する。

【構成】 プラスチック基材フィルム上に少なくとも一層のインク受容層が設けられている記録シートであって、該インク受容層がカチオン性コロイダルシリカ、アルミナ水和物及び親水性樹脂からなることを特徴とするインクジェット記録方式用の記録シート。

(2)

特開平6-297830

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチック基材フィルム上に少くとも一層のインク受容層が設けられている記録シートであって、該インク受容層がカチオン性コロイダルシリカ、アルミナ水和物及び親水性樹脂からなることを特徴とするインクジェット記録方式用の記録シート。

【請求項2】 カチオン性コロイダルシリカとアルミナ水和物の重量比が98：2～30：70であり、これらの総量と親水性樹脂の重量比が98：2～50：50である請求項1記載の記録シート。

【請求項3】 プラスチック基材フィルムがポリエステルフィルムである請求項1または2記載の記録シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はインクジェット記録方式に用いる記録シートに関し、さらに詳しくはシート上に記録された画像や文字の濃度が高く、色調が鮮明で、かつインクの吸収性に優れ、特に高密度フルカラー記録に適したインクジェット記録方式用の記録シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作用原理により飛翔させ、それらの一部または全部を紙等の記録シートに付着させ、画像・文字等の記録を行なうものであるが、騒音が少いこと、カラー化が容易であること、高速記録が可能であること、銀塩写真のような現象・定着が不要であること等の理由から、ファクシミリ、各種プリンター等への応用が進められている。

【0003】 インクジェット記録用のインクとしては、ジェットノズルの詰りを防ぐために乾燥しにくいインクが用いられる。このインクの成分はバインダー、染料、溶媒、添加剤等を水に溶解したものが一般的である。

【0004】 従って、インクジェットプリンターで印刷記録を行なう場合、記録シートは吸水性を有する必要がある。通常インクを十分吸収する機能を付与するように特別に設計された紙が使用されてきた。

【0005】 近年、インクジェット記録の高密度化、フルカラー化に伴って、例えば透明なプラスチック基材フィルムに記録を行ない、スライドやオーバーヘッドプロジェクター(OHP)用シートとして、若しくはカラー印刷のポジ版を作成する際の色分解版としての使用、また透明若しくは不透明なプラスチック基材フィルムに記録を行ない、ショーウィンドウ等での展示用シートとしての使用等の要求が高まっている。

【0006】 これらの用途では高解像度、多色高品質のインクジェット記録を得るため、記録シートにはより高度で広範な特性が要求される。

【0007】 すなわち

1) インクの記録シートへの吸収速度が大きい。

2

2) インクの着色成分の発色性が優れ、光学濃度(O.D.)が高い。

3) ビーディング(多量のインクが受容層表面に偏在していわゆる「造度ムラ」を生じる現象)が発生しない。

4) プリーディング(異なる色の境界部がにじむ現象)が発生しない。

5) 耐ブロッキング性に優れている。

6) 透光性に優れたものであるか、または不透明体の場合は白色度が高い。

10 7) 表面に光沢がある。

等の基本的諸要求を満足させる必要がある。

【0008】 上記ビーディング現象は、インク滴の大きい液滴を用いる場合、液滴の吐出周波数の高い場合、カラー記録のように多色の液滴が用いられる場合等に特に顕著に観察され、この現象があると高解像度の画像を得ることが困難になる。

【0009】 また、上記耐プリーディング性は、多色のインクによるフルカラー画像を形成する場合のように、同時に多量のインクが記録シートに着滴するときに要求される。すなわち、異なる色が着滴した場合には、それらの異なる色の境界部が大きくにじむことのないように可及的に速やかにインクを吸収することが必要である。

【0010】 さらにまた、上記耐ブロッキング性もフルカラー画像を形成する場合のように、同時に多量のインクが記録シートに着滴するときに要求される。すなわち、多量のインクを吸収したインク受容層の樹脂がインクにより溶解・膨潤し、粘着性が発現し、紙、プラスチックフィルムなどに粘着する現象が生じる。この現象をブロッキング現象と呼び、記録シートに多量のインクが付与されてもブロッキング現象を起こさないことが必要である。

【0011】 従来から上述の機能を満足すべく種々の検討がなされ、ある程度の成果をあげているものの、これらの要求特性を全て満たした記録シートは未だ知られていない。

【0012】 例えば、インクジェット用記録シートのインク受容層は、従来、親水性天然樹脂及び水溶性若しくは親水性合成樹脂の1種以上から実質的になることが多かったが、この場合インクが多量に着滴した際にビーディング現象が起り、高解像度の画像は得難い。またビーディングの他に、フルカラーの場合にはプリーディング現象が生じ、高解像度の画像が損なわれてしまう問題があった。さらにまた耐ブロッキング性が不十分であり、非水溶性若しくは疎水性の化合物を併用すると、耐ブロッキング性は改良されるが半面、インク吸収性が悪化するという欠点が生じる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、フルカラー印字の如く高密度で多量のインクが付与された場合でも、インク吸収性、耐ブロッキング性、耐ビーディ

50

(3)

特開平6-297830

3

ング性、耐ブリーディング性（にじみ性）に優れ、記録された画像や文字の濃度が高く、色調が鮮明で、解像度に優れたインクジェット記録方式用の記録シートを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、本発明によれば、プラスチック基材フィルム上に少くとも一層のインク受容層が設けられている記録シートであって、該インク受容層がカチオン性コロイダルシリカ、アルミナ水和物及び親水性樹脂からなることを特徴とするインクジェット記録方式用の記録シートによって達成される。

【0015】本発明においてプラスチック基材フィルムとしては、透光性、非透光性のいずれの基材フィルムも使用できる。透光性の基材フィルムとしては、例えばポリエステル、ジアセテート、トリアセテート、アクリル系ポリマー、セルロハン、セルロイド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリイミド等のプラスチックからなるフィルム（シート）を挙げることができる。これらの中ポリエステルフィルムが好ましい。

【0016】このポリエステルフィルムについて更に説明すると、ポリエステルは、芳香族二塩基酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とから製造される結晶性の線状飽和ポリエステルであり、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリ(1, 4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート)などが好ましく例示される。また、これらの一部が他成分で置換された共重合体や、ポリアルキレングリコールあるいは他の樹脂との混合物であってもよい。

【0017】ポリエステルフィルムは、従来から知られている方法で製造できる。例えば、上記ポリエステルの乾燥後熔融し、ダイ（例えばTダイ、Iダイ等）から冷却ドラム上に押し出し急冷して未延伸フィルムとし、該未延伸フィルムを二軸方向に延伸し、更に熱固定することによって製造することができる。

【0018】かかるプラスチック基材フィルムの厚みは25～300 $\mu$ mが好ましく、さらには50～200 $\mu$ mが好ましい。フィルム厚みが25 $\mu$ m未満では記録時の機械内での搬送性が悪くなり、一方300 $\mu$ mを超えるとコストの面から不利となる。

【0019】本発明においてプラスチック基材フィルム上に設けているインク受容層は、カチオン性コロイダルシリカ、アルミナ水和物及び親水性樹脂からなる。

【0020】コロイダルシリカは、通常、無水珪酸（シリカ）の超微粒子を安定に水に分散させたアニオン性のコロイド状分散液であり、Du Pont社のLualox、日産化学のスノーテックス等の銘柄名で市場に供給されている。

4

【0021】これらのコロイダルシリカは各種の製法が知られているが、一般的にはイオン交換樹脂を用いる方法で、ケイ酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂に通して、 $\text{SiO}_2/\text{Na}$ 、Oが60～130のゾルとし、これを60℃以上に加熱熟成して独立分散粒子まで成長させ、これに新たにイオン交換樹脂層を通したゾルを添加することによって重合沈積させて3～200nmの平均粒子径にまで成長させ安定したゾルとする方法で製造される。そして、シリカゾルはシロキサン構造を持ち、通常はシリカの各粒子にそれらが互いに反発し合うのに十分な負電荷（アニオン性）を持たせている。

【0022】本発明におけるカチオン性コロイダルシリカとは、アルミニウムイオン等の多価金属イオンの化合物または有機カチオン性化合物をシリカ表面または内部に含有することによって、少なくともシリカ粒子表面をカチオン性に荷電させたものである。特に好ましくは、塩基性アルミニウムにより総体的にカチオン化されたコロイダルシリカである。これらコロイダルシリカ、例えば日産化学（株）のスノーテックスAK等は市販されており、入手可能である。

【0023】カチオン化コロイダルシリカの粒子径としては、3～200nmの範囲にあることが好ましいが、透光性をもたせる場合には3～50nm、特に3～20nmの範囲が好ましい。

【0024】本発明におけるアルミナ水和物としては種々のものを用い得るが、とりわけ擬ペーマイトが好ましい。この擬ペーマイトによると、優れた発色性が得られる。ここで、擬ペーマイトとは、コロイド状ペーマイト（ $\text{AlO}(\text{OH})$ ）粒子の凝集体であり、例えば触媒化成工業（株）の「カタロイドAS」、日産化学工業（株）の「アルミナゾル#520」、川研ファインケミカル（株）の「クリヤーゾル」等の銘柄名で市場に供給されている。

【0025】かかる擬ペーマイトは種々の方法で製造されるが、アルミニウムアルコキシドの加水分解により製造する方法が特に好ましい。アルミニウムアルコキシドの加水分解により生成した擬ペーマイトは、粒子径が均一でかつ細孔構造の制御されたものができるので、記録シートの色素吸着材としては特に好ましい。

【0026】本発明における親水性樹脂としては特に限定されず、例えばアルブミン、セラチン、カゼイン、デンプン、カチオンデンプン、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等の親水性天然樹脂、ポリビニルアルコール、カチオン化ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、四級化ポリビニルピロリドン、ポリ(N-ビニル-3-メチルピロリドン)、ポリビニルイミダゾール、ポリアリルアミン、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリエチレンジアミン、ポリビニルピリジウムハライド、メラミン樹脂、ポリウレタン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロ

(4)

特開平6-297830

5

ース、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリエステル、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアルキレンオキサイド等の水溶性若しくは親水性合成樹脂等を挙げることができる。これらの中、デンプンやその変性物、ポリビニルアルコール及びその変性物、SBRラテックス、NBRラテックス、ヒドロキシエチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルピロリドン及びその共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム等が好ましく、特にポリビニルアルコール及びその変性物が好ましい。

【0027】本発明においてカチオン性コロイダルシリカとアルミナ水和物の重量比は98:2〜30:70であり、好ましくは95:5〜55:45である。カチオン性コロイダルシリカの割合が大きすぎると、造膜性が悪くなり、印字時ヒビ割れが発生し、良好な画像は得られない。一方アルミナ水和物の割合が大きすぎると、ブリーディング（にじみ）が大きくなり、高解像度の画像を得ることができない。

【0028】また、カチオン性コロイダルシリカおよびアルミナ水和物の総量と親水性樹脂の重量比は98:2〜50:50である。親水性樹脂の割合が小さすぎると、造膜性が悪くなり、良好な画像は得られない。一方、親水性樹脂の割合が大きすぎると、インク吸収速度が低下、ブリーディングが起り易くなる。

【0029】本発明においてインク受容層の厚みは1〜100 $\mu$ mが好ましく、特に3〜50 $\mu$ mが好ましい。この厚みが1 $\mu$ m未満ではインクの吸収性や染料の吸着性が不十分であり、一方100 $\mu$ mを超える場合は透明性が損なわれたり、受容層の強度が低下するおそれがあるので好ましくない。

【0030】インク受容層をプラスチック基材フィルム上に形成するに当たっては、塗布液を直接そのまま塗布してもよいが、基材フィルムと形成されたインク受容層の密着性が不足する場合には、受容層を形成させる前に、基材フィルム上に易剥離プライヤーを施すことが好ましい。基材フィルム上にインク受容層を形成する方法としては、グラビアコート、バーコート、リバースロールコート、ナイフコート等、通常のコーティング手段を用いることができる。

【0031】本発明においてインク受容層は、プラスチック基材フィルムの片面にのみ形成しても、両面に形成してもよい。

【0032】

【実施例】以下、実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。なお、例中の「部」、「%」は、特に断らない限り、重量基準である。

【0033】また、記録シートの特徴は、下記の方法で測定した。

【0034】(1) インク定着性

イエロー、シアン、マゼンタの3色のフルドットを記録

6

した後、室温に放置し、記録画像に指触した時に、指に付着しなくなるまでの時間（秒）を測定する。

【0035】(2) 画像濃度

記録シートにイエロー、シアン、マゼンタの3色のフルドットを記録した後、印字物の光学濃度（OD）をマクベス濃度計TR-524を用いて測定する。

【0036】(3) ビーディング

記録シートにイエロー、シアン、マゼンタの3色のフルドットを記録した後、目視にて判定し、ビーディングの生じていないものを○、生じているものを×、その中間を△とする。

【0037】(4) 耐ブリーディング性

記録シートにレッド、ブルー、グリーンの2色フルドットを記録した後、目視にて判定し、境界部のにじみのないものを○、あるものを×、その中間を△とする。

【0038】(5) 耐ブロッキング性

記録シートにイエロー、シアン、マゼンタの3色のフルドットを記録した後、3分間室温で放置し、記録画像に同一記録シートを40g/cm<sup>2</sup>の圧力で積層した時に容易に剥離できるかどうかで判断する。容易にはがれるものを○、剥離にかなりの力を要するものを×、そしてその中間を△とする。

【0039】

【実施例1〜3及び比較例1〜4】粒子表面をアルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）で被覆した、平均粒径が8nmのカチオン性コロイダルシリカ、擬ベーマイト構造を有するアルミナゾル（触媒化成製：カタロイドAS-3）及びポリビニルアルコール（クラレ社製：PVA117）に水を加えて、表1に示す組成を有する固形分10%の塗布液を調製した。

【0040】この塗布液を、乾燥後の塗布量が10g/m<sup>2</sup>となるようにバーコート法により、厚さ100 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗工し、140℃で3分間の条件で乾燥した。

【0041】得られた記録シートに対し、キャノン製パブルジェットプリンターBJC-820Jを使用してイエロー、シアン、マゼンタの3色のフルドット、またはレッド、ブルー、グリーンの2色のフルドットをインクジェット記録して各特性を評価した。この結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

	インク受容層の組成 (%)				受容層 透過性	インク 浸透性 (秒)	ピーチ インク	ブリー インク	耐ブロ ッキング 性	耐擦 減度
	カチオン性コロ イダルシリカ	アルミナゾル	ポリビニル アルコール							
実施例 1	60	30	20		○	50	○	○	○	2.2
" 2	90	10	20		○	60	○	○	○	2.1
" 3	70	30	10		○	40	○	○	○	2.1
比較例 1	70	30	150		○	150	△	△	○	1.8
" 2	100	-	20		×	100	○	○	○	1.8
" 3	-	100	20		○	50	○	△	○	2.1
" 4	-	-	100		○	300	×	△	△	1.7

(5) 特開平6-297830

8

【0043】本発明によれば、インク受容層がカチオン化コロイダルシリカ、アルミナ水和物及び親水性樹脂からなることで、インクが速やかにその内部に吸収され、黒色のインクが短時間内に同一箇所に重複して付着した場合にもピーチングやブリーディング現象がなく、高解像度の鮮明な画像を与え、しかも得られた画像は高濃度であり、耐ブロッキング性も優れている、インクジェット記録方式用の記録シートを提供することができる。

10

20

30